

PUBLICATION NUMBER : 2000239881  
PUBLICATION DATE : 05-09-00

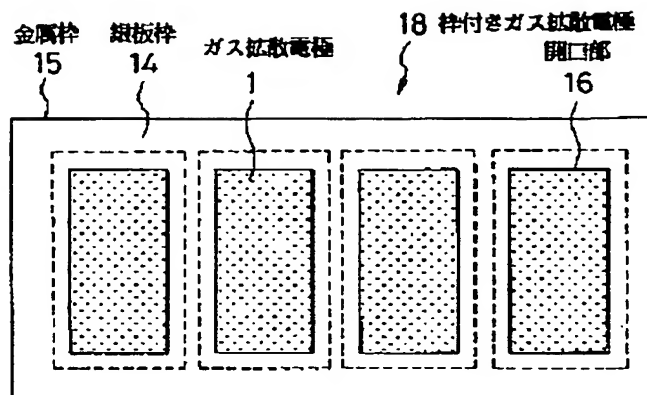
APPLICATION DATE : 25-02-99  
APPLICATION NUMBER : 11048427

APPLICANT : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : FURUYA CHOICHI;

INT.CL. : C25B 11/03 C25B 9/00

TITLE : GAS DIFFUSION ELECTRODE WITH  
METALLIC FRAME OR GAS CHAMBER  
AND ELECTROLYTIC CELL OF BRINE  
USING THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas diffusion electrode with a metallic frame or a gas chamber capable of constituting an electrolytic cell of brine which may be easily replaced with a conventional hydrogen generating cathode and extremely hardly gives rise to the occurrence of liquid leakage and gas leakage and an electrolytic cell of brine using the same.

SOLUTION: This gas diffusion electrode with the metallic frame is constituted by joining the gas diffusion electrodes 1 via silver plates to the apertures of the corrosion resistant metallic frames 15 having the apertures 16 at 2  $\geq$  points. The gas diffusion electrode with gas chambers is constituted by joining the gas diffusion electrode with the metallic frame and an electrode pan composed of a nickel plate to constitute a gas chamber and attaching an inlet and outlet for gas thereto. The electrolytic cell of brine is constituted by disposing the gas inlet and outlet from the outside of the electrolytic cell to the gas diffusion electrode with the gas chamber and directly joining the metallic joint part of the electrode to the power feeding rib of the electrolytic cell and/or the electrolytic cell frame.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239881

(P2000-239881A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 2 5 B 11/03

C 2 5 B 11/03

4 K 0 1 1

9/00

9/00

C 4 K 0 2 1

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-48427

(22) 出願日 平成11年2月25日 (1999.2.25)

(71) 出願人 000163952

古屋 長一

山梨県甲府市北口1-6-24-604

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

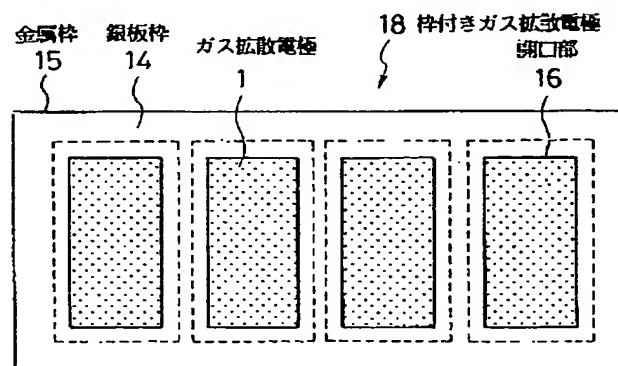
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属枠又はガス室付きガス拡散電極及びこれを使用した食塩電解槽

(57) 【要約】

【課題】 従来の水素発生陰極と容易に置き換え可能で、液漏れ、ガス漏れも極めて起こりにくい食塩電解槽を構成できるような金属枠又はガス室付きガス拡散電極とこれを使用した食塩電解槽を提供する。

【解決手段】 開口部を2箇所以上有する耐食性金属枠の開口部に銀板を介してガス拡散電極をホットプレスにより接合したことを特徴とする金属枠付きガス拡散電極。前記の金属枠付きガス拡散電極とニッケル板で構成した電極パンとを接合することによりガス室を構成し、ガスの入口、出口を付けたことを特徴とするガス室付きガス拡散電極。前記のガス室付きガス拡散電極に電解槽外部からのガス出入り口を配し、電極の金属接合部を電解槽の給電リブ及び/又は電解槽フレームに直接接合したことを特徴とする食塩電解槽。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 開口部を2箇所以上有する耐食性金属枠の開口部に銀板を介してガス拡散電極をホットプレスにより接合したことを特徴とする金属枠付きガス拡散電極。

【請求項2】 請求項1記載の金属枠付きガス拡散電極とニッケル板で構成した電極パンとを接合することによりガス室を構成し、ガスの入口、出口を付けたことを特徴とするガス室付きガス拡散電極。

【請求項3】 請求項2記載のガス室付きガス拡散電極に電解槽外部からのガス出入り口を配し、電極の金属接合部を電解槽の給電リブ及び／又は電解槽フレームに直接接合したことを特徴とする食塩電解槽。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属枠又はガス室付きガス拡散電極及びこれを使用した食塩電解槽に関し、更に詳しくは、イオン交換膜型食塩電解槽に取り付け容易な金属枠又ガス室付きガス拡散電極及びこの電極を使用した食塩電解槽に関する。

## 【0002】

【従来の技術】既存のイオン交換膜型食塩電解槽の陰極は、ニッケルで構成され、水素を発生する陰極である。水素発生型陰極を酸素陰極に変更するには、新たにガス室を設けた3室構造にする必要がある。すなわち、電解槽ではイオン交換膜、苛性ソーダ水溶液（液室）、ガス拡散電極、ガス室の順になる。これらはいわば層状でそれぞれ約1mm程度の薄さが望ましく、そのためガスと液の供給に制約が生じ、液漏れ、ガス漏れ対策が困難である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の水素陰極食塩電解槽では、苛性ソーダの出入り口のみを、4cm程度の厚さの陰極液室に取り付けければ良かった。しかし、酸素陰極を設置した食塩電解槽の液室、ガス室とも数mm以下の薄層状態で構成する必要がある。この場合、液室はイオン交換膜とガス拡散電極との間に電解液導入口と排出口を設けなければならないので、3mm程度の金属枠に穴を開けて電解液の出入り口としたものをイオン交換膜とガス拡散電極の間にパッキングと共に挟み込んで電解液室としている。このような構造では電解液室を薄くすることは不可能で、液の抵抗損が大きくなり、電解槽電圧が低くならない欠点があった。

【0004】図9は、従来の酸素陰極を使用した電解槽の断面図である。平板なガス拡散電極1の一方の面側（裏側）にガス室22を設け、ガス室22にはガス入口23を設けてある。ガス拡散電極1の表面側には、ガス拡散電極1とイオン交換膜23とで挟んだ形で陰極室25を設け、陰極室25には周囲をパッキング26で封止した電解液導入口27を設けてある。そのため、陰極室

25は、3mm程度の金属枠を設けて穴を開け、これを電解液の出入り口とし、イオン交換膜24と前記金属枠との間、及び前記金属枠とガス拡散電極1の間にはそれぞれパッキング26を挟み込んでいる。このような構造では、陰極室25を酸素陰極が必要とするほどに薄くすることは不可能である。陰極室25の幅が厚ければ液の電気抵抗損は大きくなり、電解槽電圧が低くならないという欠点があった。

【0005】実用的には液室の厚さは1mm以下にすることが望ましい。また、上記のような構造では電解槽の構造が複雑となって、必要なパッキングが多くなり、シール部が増えた分だけ、ガスと液の漏れが問題となっているので、パッキングの数が少なく、ガスと液の漏れの問題が少ない電解槽を開発することが望まれている。本発明は、液漏れ、ガス漏れも極めて起こりにくい食塩電解槽を構成できるようなガス拡散電極とこれを使用した食塩電解槽を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を達成するため、種々研究したところ、ガス拡散電極と銀板とを重ね合わせ、200℃～400℃、20kg/cm<sup>2</sup>以上の条件でホットプレスすることで銀板とガス拡散電極は強固に接合され、液漏れも無いことが分かってきた。さらに、銀板同士であれば200℃～400℃、10kg/cm<sup>2</sup>以上の条件でホットプレスすれば強固に接合できることが分かった。そこで、これらの技術を使えば、ガス拡散電極を耐食性金属製部材に保持させることができることを開発し、それからガスの入口と出口が付き、1mm程度の厚さのガス室がある、ガス室付きガス拡散電極を厚さ3mm程度で構成できる技術を開発した。電解槽フレームとは独立してガスの導入口と排出口があるのでガス配管もフレキシブルに出来、従来の水素発生陰極と容易に置き換えができ、液漏れ、ガス漏れのない酸素陰極型食塩電解槽が構成できる。

【0007】すなわち、上記の課題は下記的手段で達成された。

(1) 開口部を2箇所以上有する耐食性金属枠の開口部に銀板を介してガス拡散電極をホットプレスにより接合したことを特徴とする金属枠付きガス拡散電極。

(2) 前記(1)記載の金属枠付きガス拡散電極とニッケル板で構成した電極パンとを接合することによりガス室を構成し、ガスの入口、出口を付けたことを特徴とするガス室付きガス拡散電極。

(3) 前記(2)記載のガス室付きガス拡散電極に電解槽外部からのガス出入り口を配し、電極の金属接合部を電解槽の給電リブ及び／又は電解槽フレームに直接接合したことを特徴とする食塩電解槽。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されない。ガス拡散電極は、通常、

給電体と反応層とガス供給層とが積層した形態からなる。ガス拡散電極の給電体は、銀銅、銀メッキ発泡ニッケルなどが好適に使用できる。反応層は、カーボンブラック、銀とPTFEから成るもの、またガス供給層は、カーボンブラックとPTFEから成るものが主として用いられ、これらからなる各種のガス拡散電極が本発明において使用することができる。

【0009】図1は、本発明の金属棒付きガス拡散電極18の平面図である。この金属棒付きガス拡散電極18は、反応層とガス供給層が積層してなるガス拡散電極1の縁部が銀板棒14に接合され、その銀板棒14の縁部が金属棒15に接合されることにより構成されている。金属棒付きガス拡散電極18を製作するには、全体がガス拡散電極1の大きさより大きく、ガス拡散電極より縦横が10mmほど小さな窓（開口部16）を真ん中に複数開けた銀板で銀板棒14を形成し、さらに全体が銀板棒14と同じ大きさで小さな窓を真ん中に複数開けた金属棒15を形成し、この金属棒15に対し、銀板棒14をそれぞれの窓が中心で合うように重ね、この銀板棒14に対し、各開口部にそれぞれガス拡散電極が来るように、複数のガス拡散電極1を重ね、その合わせ部にホットプレスを行うことにより、3者を同時に接合させて得ることができる。

【0010】ホットプレスは、重ね合わせ部に対し、温度200℃～400℃、圧力10～100kg/cm<sup>2</sup>の条件下で行うのがよく、これによりガス拡散電極を金属棒に強固に固定することができる。このようにして、本発明の金属棒付きガス拡散電極18を製作することができる。ガス拡散電極1と金属棒15との接合のタイミングは問題にならない。通常の従来のガス拡散電極の形態でいったん仕上げ、仕上がったガス拡散電極の外周に銀板棒14を接合した後、銀板棒14を金属棒15と接合するようにしてもよいが、工程が煩雑となる。また、ガス拡散電極を製造していく手順の中で、ガス拡散電極を構成するシート状の積層物の間に銀棒材を介装し、ガス拡散電極を構成するシート状物と共に一体的にほぼ一回のホットプレスで得るようにしてもよい。

【0011】この金属棒付きガス拡散電極は、実際に使用するに当たっては、例えば銀鍍金ニッケル電極パンに接合して用いる。図2～4は、金属棒付きガス拡散電極と電極パンとを接合したガス室付きガス拡散電極を示す図である。図2はその平面図、図3は正面からの断面図、図4は側面からの断面図である。金属棒付きガス拡散電極18を図2に示すように、陰極パン19に重ね合わせ、金属棒付きガス拡散電極18の周囲と内側の棒部との重ね合わせ部をホットプレス及び溶接で接合させる。ガス拡散電極の外周に金属棒15は陰極パン19の周囲及び棒部において接合されて、接合部17を形成し、陰極パン19がつくことによりガス室が形成されて、ガス室付きガス拡散電極21が製作される。このガ

ス室付きガス拡散電極21では、ガス拡散電極1に接合している金属棒15は、平面的に配列した金属棒付きガス拡散電極18の周囲をほぼ帯状に囲む領域が接合部17となっており、図3及び図4に示すように、陰極パン19の皿状に凹んだ部分（ガス室）に対応してガス拡散電極1がそれぞれを配置された形態になっている。

【0012】図3、4に示すように銀鍍金ニッケル材からなる電極パン（陰極パン19）に金属棒付きガス拡散電極18を重ね合わせ、周囲と内側の接合すべき箇所を200℃～400℃、10～100kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスすることにより、接合部17が形成される。このような温度及び圧力条件下でホットプレスすれば、金属棒15は、通常は強固に固定できる。金属棒付きガス拡散電極と電極パン（陰極パン19）との接合は、レーザー溶接で行ってもよく、連続抵抗溶接で行ってもよい。

【0013】次に、このガス室付きガス拡散電極を複極式食塩電解槽の陰極給電リブに接合した。図5は、その接合の一例の断面図である。電極周囲の金属部と電解槽棒との接合はレーザー溶接で行うことにより、液漏れのない構造に容易にできる。なお、給電リブ6は、金属棒付きガス拡散電極1に平行にバイポーラプレート5を支え、バイポーラプレート5に平行に陽極D S A Sを設けてある。

【0014】図6は、ガス室付きガス拡散電極をバイポーラ電解槽の給電リブに接合した他の例の断面図である。この例では電極パン（陰極パン19）を板金加工して、凹部が形成されている。ガス室付きガス拡散電極21は電極パンの形状で作り方が異なる。電極パン19か金属棒15どちらかに凹凸をつければ製造が容易である。図5は金属棒15を凹凸加工し、図6は電極パン19を板金凹凸加工した例である。図4に示すように電極パン19にはガスの出入り口の配管とガスの流れを均一にするガス貯め部がある方がよい。ガスの配管はフレキシブルなプラスチック、ゴム、蛇腹金属管が適当である。カプラーを使用すると容易に配管できる。モノポーラ、バイポーラ電解槽の給電リブ6に接合する場所は金属棒15と電極パン19の接合部を用いる。給電リブに直接接合する方法は抵抗溶接、レーザー溶接が使用できる。図7は、波形バイポーラプレート5を使用する場合の陰極パン19との接合方法を示す図である。波形バイポーラプレートには直接溶接する。

【0015】図8は、前記のガス室付きガス拡散電極を用いて構成した本発明の食塩電解槽の一例を示す断面図である。この食塩電解槽は複極式の電解槽である。図8において、陰極パンが裏面に接合した前記のガス室付きガス拡散電極の両端部は耐食性棒部に支持されている。ガス拡散電極1の表面側には、わずかな間隙を開けて平行にイオン交換膜2を配置されており、その間隙に陰極室3を形成するとともに、この陰極室3は棒部の液室に通じている。電解液は電解液入口8から入り、液

室の流入口10から陰極室3に流れ、流出口11から液室に入り、電解液出口9から出る電解液路を形成している。

【0016】ガス拡散電極1の裏面側の陰極バンは導電リブ6に接合されており、その導電リブ6はバイポーラプレート5に接合されて保持されている。ガス拡散電極1の上部には酸素ガス入口12が設けられ、また下部には酸素ガス出口13が設けられ、ガス拡散電極1のガス室に酸素ガスが供給される。また、バイポーラプレート5の反対側には導電リブ6を介して陽極DSA8が接合して設けられている。このバイポーラプレート5を挟んでその両側にガス拡散電極1と陽極DSA4とが設けられており、この単位が多数配置されることにより、複極式電解槽が形成される。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】実施例1

(反応層原料) 4%濃度のトライトン(界面活性剤)水溶液200部(重量、以下同じ)に、疎水性カーボンブラック(デンカブラック、平均粒径390Å、電気化学工業社製)2部を添加し、攪拌して疎水性カーボンブラックを分散する。このカーボンブラック分散液を水で冷却しながら超音波分散機(ブランソン製、500W)で、更に5分間分散させた。その結果、カーボンブラックの平均分散粒子径は1.6ミクロンとなった。この分散液に銀コロイド(田中貴金属社製試作品、平均粒径0.1ミクロン)10部を加え、攪拌して混合する。更に、PTFEディスパージョンD-1(平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製)1.5部を加え、攪拌してPTFEディスパージョンを混合する。得られたこの分散液にイソプロピルアルコールを300部加えて自己組織化させ、ろ過することにより反応層原料を得た。

【0019】(ガス供給層原料) 濃度4%のトライトン(界面活性剤)を含む水200部に、疎水性カーボンブラック(N<sub>o</sub>. 6、平均粒径490オングストローム、電気化学工業社製)6部を添加し、10分間かけて攪拌し、疎水性カーボンブラックを分散させた。更に、PTFEディスパージョンD-1(平均粒径0.3ミクロン、ダイキン工業社製)4部を加え、攪拌してPTFEを混合する。得られたこの分散液にイソプロピルアルコールを200部加え、自己組織化させることによりガス供給層原料を得た。

【0020】(反応層-ガス供給層接合シート) こうして得られた上記反応層原料及びガス供給層原料にそれぞれソルベントナフサを加え、ロール法で反応層とガス供給層から成る積層シートを製造し、次いで80℃で3時間乾燥し、混入していた界面活性剤をエタノール抽出装置で除去した。続けて80℃で5時間乾燥し、ガス拡散電極シート(反応層-ガス供給層積層シート)を得た。

ガス拡散電極シートを121cm×21cmの長方形にカットした。

(ガス供給層シート) 別にガス供給層原料からガス供給層シートも調製して同じ大きさにカットした。

【0021】(銀板枠付きガス拡散電極) 130cm×70cm、0.2mm厚の銀板に、120cm×20cmの窓を3つ開けて銀板枠を形成した。得られたこの銀板枠のそれぞれの窓に、線径0.1mm、50メッシュ、縦横は122cm×22cmの大きさ銀網をを重ね、重なり部分の面圧が40kg/cm<sup>2</sup>、プレス温度が260℃でホットプレスすることにより接合した。更に、この銀網の下にはガス拡散電極シート、銀網の上にはガス供給層シートを重ね、50kg/cm<sup>2</sup> 圧力下、プレス温度350℃で60秒間プレスする事で銀板枠付きガス拡散電極を得た。

【0022】(金属枠付きガス拡散電極) 銀板枠付きガス拡散電極に金属枠を取り付けた。金属枠は、厚さ0.5mm、130cm×70cmの長方形のニッケル板に120cm×20cmの大きさの長方形の窓を3つ開けた。この枠に5ミクロンの厚さで銀メッキを施した。この銀メッキニッケル枠と上記銀板枠付きガス拡散電極を重ね、重なった部分に面圧60kg/cm<sup>2</sup>、温度280℃でホットプレスを行い、金属枠付きガス拡散電極を得た。

【0023】(ガス室付きガス拡散電極) 次に、大きさ130cm×70cm、厚さ1mmのニッケル板を板金加工して、上部と下部に幅2cm、深さ1cm、長さ60cmのガス溜め部分を形成し、孔径1.2cmの大きさのガス入口、ガス出口となる穴を開けた。予め作製した電極バンに5ミクロンの銀鍍金を行った。電極バンのガス室部には厚さ1mmのコルゲートニッケル網をスポットで取り付けた。次にこの電極バンと前記の金属枠付きガス拡散電極を重ね合わせ、周辺と、給電リブを溶接する部分のみに面圧60kg/cm<sup>2</sup>、温度250℃で60秒間ホットプレスする事で接合し、ガス室付きガス拡散電極を得た。

【0024】(電解槽) 単極式の食塩電解槽の側面にガス出入り口の配管をし、ガス室付きガス拡散電極の配管を接続、給電リブにガス室付きガス拡散電極の金属部分をスポット溶接した。電解槽枠と金属枠が重なるところはレーザー溶接で液漏れの無いように接合した。電解槽を組み、90℃、32%NaOH、30A/dm<sup>2</sup>の条件下で酸素陰極として用いて食塩電解運転を行った。この電解槽は液漏れが無く安定して電解ができ、2.05Vの電解槽電圧が得られた。

【0025】本実施例では、ガスの入口と出口が付き、ガス室があるガス室付きガス拡散電極を、厚さ3mm程度で構成することができた。電解槽フレームとは独立してガスの導入口と排出口があるのでガス配管もフレキシブルに出来、従来の水素発生陰極と容易に置き換えがで

き、液漏れ、ガス漏れの無い酸素陰極型食塩電解槽が構成できる。これらの技術を使えば、ガス拡散電極を電解槽に装着し電解を長期に行っても給電抵抗が低く、液漏れの無い非常に安定な酸素陰極が得られる。

【0026】

【発明の効果】本発明は、上記のような構成でなるから、従来の水素発生陰極極と容易に置き換え可能で、液漏れ、ガス漏れも極めて起こりにくい食塩電解槽を構成できるような金属棒又はガス室付きガス拡散電極とこれを使用した電解槽を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の金属棒付きガス拡散電極の平面図を示す。

【図2】本発明のガス室付きガス拡散電極の平面図である。

【図3】本発明のガス室付きガス拡散電極の正面からの断面図である。

【図4】本発明のガス室付きガス拡散電極の側面からの断面図である。

【図5】ガス室付きガス拡散電極を複極式食塩電解槽の陰極給電リブに接合した接合体の断面図を示す。

【図6】ガス室付きガス拡散電極をバイポーラ電解槽の陰極給電リブに接合した接合体の断面図を示す。

【図7】金属棒付きガス拡散電極を波形バイポーラプレート7を使用するバイポーラ電解槽に接合した接合体の断面図を示す。

【図8】本発明のガス室付きガス拡散電極を用いた電解槽の一例の断面図を示す。

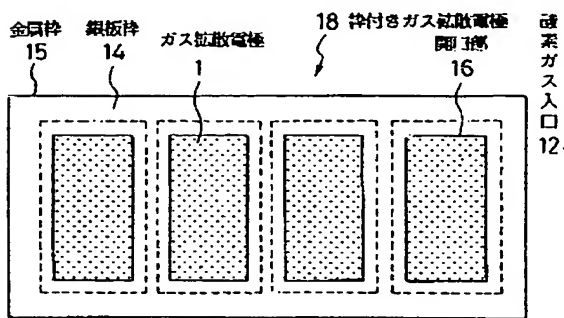
【図9】従来の酸素陰極を使用した電解槽の断面図を示す。

す。

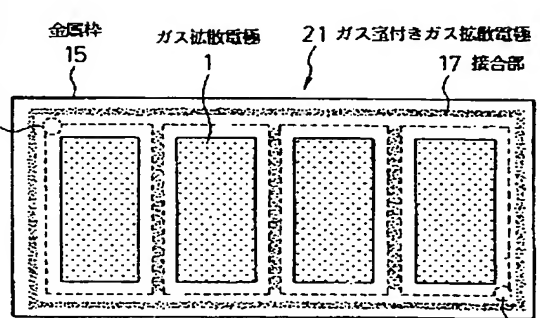
【符号の説明】

- 1 ガス拡散電極
- 2 イオン交換膜
- 3 陰極室
- 4 陽極DSA
- 5 バイポーラプレート
- 6 給電リブ
- 7 棒体
- 8 電解液入口
- 9 電解液出口
- 10 流入口
- 11 流出口
- 12 酸素ガス入口
- 13 酸素ガス出口
- 14 銀板棒
- 15 金属棒
- 16 開口部
- 17 接合部
- 18 棒付きガス拡散電極
- 19 陰極パン
- 20 ガス室付きガス拡散電極
- 21 ガス室
- 22 ガス入口
- 23 イオン交換膜
- 24 陰極室
- 25 パッキング
- 26 電解液導入口

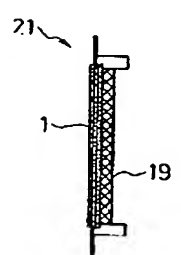
【図1】



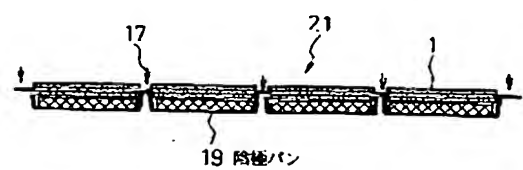
【図2】



【図4】

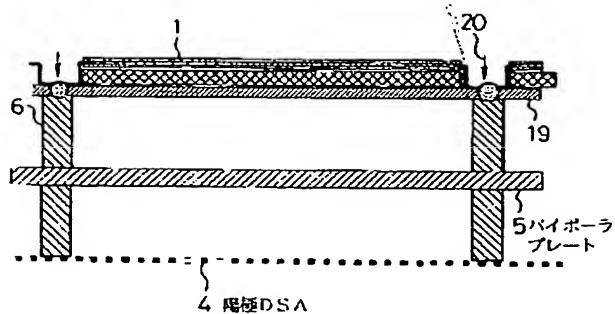


【図3】

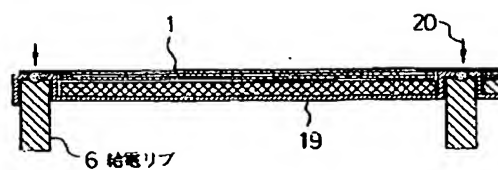


13 酸素ガス出口

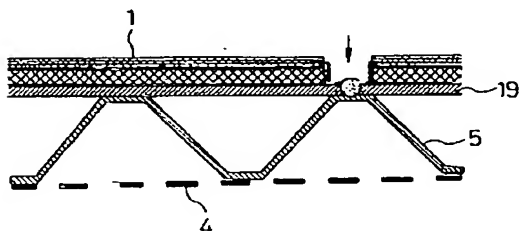
【図5】



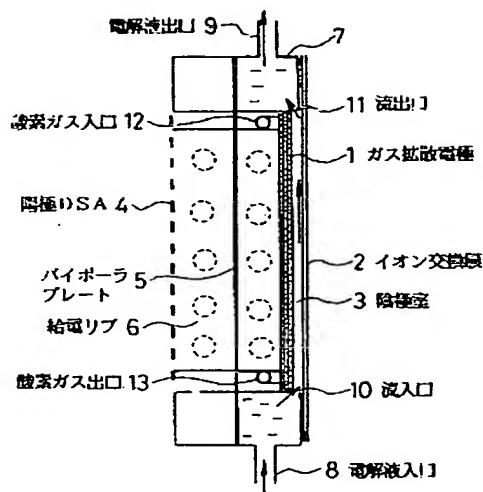
【図6】



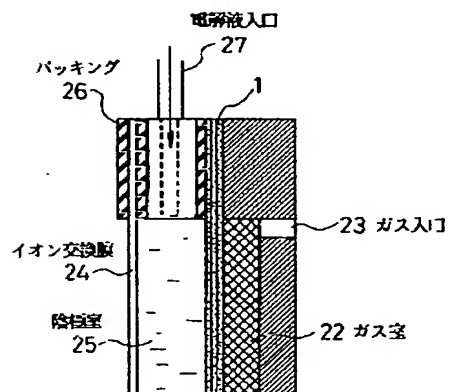
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(71)出願人 000000941  
鐘淵化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 古屋 長一  
山梨県甲府市中村町2-14  
Fターム(参考) 4K011 AA12 AA23 AA68 DA03  
4K021 BA03 DB16 DB18 DB47 EA03  
EA05